

Abstract of CN1142555

A bleaching process for paper pulp features use of NaClO and H₂O₂, which take part in reaction to generate single-linear oxygen that has better selectivity in removing lignin and increases whiteness and decreases degradation of carbohydrate. The above mentioned two compounds have low corrosion to apparatus.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

D21C 9/14

D21C 9/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96116809.9

[43]公开日 1997 年 2 月 12 日

[11] 公开号 CN 1142555A

[22]申请日 96.1.15

[71]申请人 南京林业大学

地址 210037江苏省南京市龙蟠路

[72]发明人 曹云峰 李忠正

[74]专利代理机构 东南大学专利事务所

代理人 唐建清

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 纸浆多段漂白碱处理段单线态氧强化漂白配方和工艺

[57]摘要

本发明属制浆化学中的纸浆化学漂白处理技术。本发明根据我国的制浆漂白实际,采用了与众不同的纸浆多段漂白碱处理段单线态氧强化漂白配方和工艺。由于 NaClO 和 H_2O_2 这两种化合物反应后所产生的单线态氧在脱木素时具有良好的选择性,对增加脱除木素和提高白度,减少碳水化合物的降解很有利,且这两种化合物与常用的其它漂白剂相比,对设备的腐蚀性较低,因此,在我国的应用前景更为广阔。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种纸浆多段漂白工艺碱处理段(E段)的药品配方,其特征是在碱处理段(E段)的常规工艺中添加 0.20~2.00%的次氯酸钠 NaClO 和 0.2~2.0%的过氧化氢。

2. 一种纸浆多段漂白工艺,其特征是在碱处理段(E段)的常规工艺中过氧化氢 H_2O_2 和次氯酸盐的添加顺序为先加 NaClO 与浆料混合均匀后再加过氧化氢。

3. 如权利要求 1 所述的纸浆多段漂白工艺配方,其特征是在碱处理段(E段)的常规工艺中次氯酸钠 NaClO 的最佳添加量为 0.50%。

4. 如权利要求 1 所述的纸浆多段漂白工艺配方,其特征是在碱处理段(E段)的常规工艺中过氧化氢的最佳添加量为 1.0%。

说 明 书

纸浆多段漂白碱处理段单线态氧强化漂白配方和工艺

本发明属制浆化学中的纸浆化学漂白处理技术。

纸浆的白度是纸浆的主要质量指标。纸浆的漂白方法,最早是手工业生产时代的氧漂。直到 1774 年瑞典化学家 K. W. Sheele 发现氯气及其强有力的漂白作用以后,才将加氯漂白技术用于纺织和造纸。刚开始使用氯气漂白技术时的漂白结果并不好,成品损伤严重。不久,法国化学家 Berthollet 发现氢氧化钾(KOH)吸收氯气后的漂液效果较好,对成品的损伤很少。1789 年开始次氯酸钾(KClO)用于漂白纺织品。几年后,另一位法国化学家 Labarraque 发现用氢氧化钠(NaOH)代替氢氧化钾(KOH)能制得相似的漂液。1798 年苏格兰化学家 C. Tennant 发现用石灰乳吸收氯气可制成次氯酸钙用于漂白后,造纸工业才得到了成本低廉的漂白剂。但液态的漂液运输很不方便,1799 年, C. Tennant 制得固体状态的漂白粉,一跃而成为纺织和造纸工业独一无二的漂白剂。次氯酸钙用作纸浆的漂白剂是 1800 年开始的。1804 年美国 Gilpin 造纸厂是北美第一家用漂白粉漂白的造纸厂,漂白在打浆机中浆浓 3~4% 下进行。1895 年德国 Bellmer 兄弟改革了漂白设备,制成了沿用至今的贝尔麦漂白池,这种设备的漂白浆浓可提高到 7%,因此,大大提高了漂白效率。1903 年, Rolm-Haas 公司提出应用低亚硫酸盐(连二硫酸盐)作漂白剂。1905 年德国提出了用过氧化氢和氯多段漂白磨木浆。1919 年开始用液氯在造纸厂制备次氯酸钙漂液。1920 年开始了次氯酸盐多段漂白。1921 年美国 Newton Falls 造纸公司开始采用第一台高浓(15~25%)漂白池(Wolf 卧式漂白池)。1925 年出现了立式高浓连续漂白装置。1930 年开始用元素氯进行连续氯化作为漂白的第一阶段,由此第一次得到了白度为 70% 的全漂硫酸盐木浆。1937 年瑞典第一次在碱性介质中用二氧化氯 ClO_2 作为预漂纸浆的漂白剂。1938 年瑞典第一次在酸性介质中用 ClO_2 作为预漂纸浆的漂白剂。1940 年,过氧化物用来漂白机械浆已经达到完善的地步。1946 年 ClO_2 正式用于多段漂白生产系统,因此到 1950 年,硫酸盐木浆的白度可以漂至 90% 以上。1952 年,苏联木材化学专家 NiKitin 和 A Kim 发现元素氧有漂白作用,但因碳水化合物降解严重而未能用于生产。1964 年法国科学家 Robert 等人发现镁盐在氧漂时有保护碳水化合物的作用,因此,1968 年在美国、法国和瑞典就出现了连续氧漂的实验工厂。1970 年南非 Enstra 造纸厂建成了世界上第一个日产 220 吨纸浆的氧漂车间。1972 年美国 Scott 造纸公司 Muskegon 纸浆厂建成日产 12 吨纸浆的臭氧漂白中试车间。1975 年, Scott 公司申请了无氯漂白的专利,并在 1975 年建成了世界上第一个日产 500 吨的 CEDED 置换漂白车间。

从纸浆漂白技术发展的历史来看,首先是发展了含氯漂白,包括氯化(工艺代号 C)、

次氯酸盐漂白(工艺代号 H)和二氧化氯漂白(工艺代号 D)技术;现在则正在发展含氧漂白,包括氧碱漂白(工艺代号 O)、过氧化氢漂白(工艺代号 P)、臭氧漂白(工艺代号 Z)和过醋酸漂白(工艺代号 Pa)技术等。

硫酸盐法制浆适应性大,能利用各种材种,工艺成熟,可生产高强度的纸浆。因此,它一直是世界各国所采用的最主要的制浆方法。但硫酸盐法生产的纸浆白度较低,漂白工艺要求较高。为了提高硫酸盐浆的白度,通常采用多段漂白技术,其中,最为常用的是氯化(工艺代号 C)、碱处理(工艺代号 E)、次氯酸盐漂白(工艺代号 H)三段漂白工艺,即 CEH 三段漂白工艺。在纸浆多段漂白过程中,氯化处理和碱处理(亦称碱抽提)是作为纸浆中残余木素大量脱除的阶段,纸浆的白度并没有得到多少提高,因此,氯化处理和碱处理不可能单独用来作为漂白过程。但是,氯化处理和碱处理的适当与否,将直接影响到其后的漂白阶段。

本发明的目的是研究确定在纸浆 CEH 多段漂白工艺碱处理段(E 段)中产生单线态氧的化学配方和工艺方法,从而达到在碱处理段除去氯化处理后纸浆中存在的一部分难溶的和有色的氯化木质素,提高脱木素能力和纸浆白度的目的。

在典型的纸浆多段漂白工艺——CEH 三段漂白工艺中,碱处理工艺的主要作用是,用碱性介质将氯化处理后纸浆中存在的一部分难溶的和有色的氯化木质素溶解除去。氯化木质素在碱处理时的溶解反应见图 1。在该反应过程中,木质素在氯化时由于正氯离子亲电攻击生成的氯化醌结构,在碱处理时受到亲核的氢氧离子的作用,成为羟基取代的醌基[见图 1(a)],促使其较快地在碱液中溶解;同时氢氧根离子还可以攻击存在于邻醌结构位置上的羰基,而生成羟基—羰基—戊环乙烯的结构[见图 1(b)],同样使得氯化木质素在碱处理阶段溶解。此外,碱的作用还使氯化过程由于苯核侧链断裂产生的二元羧酸溶解。碱处理适宜,不仅能溶出更多的木质素及有色物质,使以后补充漂白时,纸浆白度、强度均有提高;同时还由于能溶出一些碳水化合物的羰基,增进了纸浆白度的稳定性。一般情况下碱处理不致损伤纸浆纤维,但若工艺条件过于剧烈,也会出现类似碱法蒸煮时对碳水化合物的降解作用。

单线态氧(Singlet Oxygen)又称单态氧,Wilkinson 等人在 1981 年提出了它与不饱和化合物起反应,尤其是与 C=C 双键起反应的理论,而木素中大量存在着这种不饱和键。

本发明的技术解决方案如下:

1. 纸浆多段漂白碱处理段单线态氧强化漂白配方,其特征是在碱处理段(E 段)的常规工艺中添加活化剂过氧化氢 H_2O_2 和次氯酸钠 $NaClO$ 。
2. 纸浆多段漂白碱处理段单线态氧强化漂白工艺,其特征是在碱处理段(E 段)的常规工艺中,活化剂过氧化氢 H_2O_2 和次氯酸钠 $NaClO$ 的添加顺序为先加 $NaClO$ 与浆料混合均匀后再加 H_2O_2 。

采用以上技术解决方案的具体工艺和参数的确定见实施例。

CEH 三段漂白工艺碱处理段(E 段)的常规工艺条件如下:

氢氧化钠 0.5~5.0%(对绝干浆),纸浆浓度 6~10%,pH 值 9.5~11.5,温度 50~80℃,时间 1~2 小时。

在以下各实施例及试验结果表中,所有的用量都相对于绝干纸浆;活化剂 NaClO 与 H₂O₂ 混合均匀后加入浆料中用 E_{AB}表示;先加 NaClO 与浆料混合均匀后再加 H₂O₂ 用 E_{A/B}表示;先加 H₂O₂ 与浆料混合均匀后再加入 NaClO 用 E_{B/A}表示;处理时添加氨基磺酸时用下标 I 表示,如 C_I,H_I;未加说明的原料均为桦木硫酸盐纸浆。

实施例一,活化剂 NaClO 的添加量对脱木素效果的影响:

试验组合及试验结果见表 1。

表 1
H₂O₂ 的用量为 2.0%时,不同 NaClO 用量对碱处理效果的影响

漂白过程	NaClO 用量(%)	粘度(Cm ³ /g)	卡伯值	卡伯值降低率(%)
C _I E _B	0	922.2	2.01	0
C _I E _{A/B}	0.20	910.6	1.75	12.9
	0.50	896.1	1.69	15.9
	1.00	907.6	1.71	14.9
	1.50	853.7	1.82	9.5
	2.00	874.8	1.84	8.5

从本实施例得出的结果可知,当活化剂 NaClO 的用量超过 1.00%以后,不但脱木素效果下降,而且纸浆的粘度下降较多,说明此时的碳水化合物降解严重,脱木素选择性反而下降。综合考虑成本和效果等方面的因素,可定出 NaClO 的用量范围在 0.20~2.00%之间较为合适,其最佳用量在 0.50%左右。

实施例二,活化剂 H₂O₂ 的添加量及添加顺序对脱木素效果的影响:

试验组合及试验结果见表 2 和附图 2~4。

从本实施例得出的结果可知,在活化剂 NaClO 与 H₂O₂ 的三种不同添加顺序情况下,随着 H₂O₂ 用量的增加,纸浆的卡伯值和粘度均下降,但当 H₂O₂ 用量超过 1%以后,卡伯值的下降均趋于平缓;当卡伯值降到一定程度以后,纸浆粘度的下降速度加快,几乎成线性下降。这表明当碱处理段的木素脱除到一定程度以后,即使在较强烈的条件下进行碱处理,那些难溶木素也很难脱除,而此时碳水化合物的降解却有所加剧。

根据本实施例得出的结果并综合考虑成本和效果等方面的因素,可定出 H₂O₂ 的用量范围在 0.2~2.0%之间较为合适,其最佳用量在 1.0%左右。

从本实施例得出的结果还可知道,在相同 H₂O₂ 用量的情况下,C_IE_{A/B}强化后的纸浆卡伯值最低;在相同卡伯值时,C_IE_{A/B}强化后的纸浆粘度最高。这说明了以 C_IE_{A/B}强化方式的脱木素效果最好,它的脱木素选择性也最佳。而 C_IE_{AB}强化方式的效果最差。即在强化处理时应采用先让 NaClO 与浆料混合均匀后再加 H₂O₂ 的工艺顺序。

表 2
NaClO 的用量为 0.50% 时
不同 H₂O₂ 用量及 NaClO 与 H₂O₂ 的添加顺序对碱处理效果的影响

漂白过程	H ₂ O ₂ 用量(%)	粘度(Cm ³ /g)	卡伯值
C ₁ E _{AB}	0.2	1002.1	3.27
	0.5	986.2	2.80
	1.0	942.2	2.20
	1.5	919.2	1.98
	2.0	906.1	1.89
C ₁ E _{A,B}	0.2	1010.6	2.89
	0.5	978.9	2.35
	1.0	946.3	2.02
	1.5	916.2	1.79
	2.0	899.5	1.69
C ₁ E _{B,A}	0.2	988.2	3.05
	0.5	971.0	2.70
	1.0	937.0	2.05
	1.5	922.0	1.90
	2.0	896.1	1.81

实施例三, NaClO 与 H₂O₂ 的不同用量在 C₁E_B 和 C₁E_{A/B} 工艺中对脱木素效果的影响: 试验组合及试验结果见表 3 和附图 5~7。

在本实施例中, NaClO 与 H₂O₂ 的用量范围和最佳点与实施例一和二中的结论一致。在本实施例中, 可以清楚地看出在碱处理段中添加活化剂 NaClO 对脱木素效果的影响, 即在相同的卡伯值时, C₁E_{A/B} 纸浆的粘度比 C₁E_B 纸浆的粘度高, 这说明了单线态氧对脱木素具有一定的选择性。

表 3
NaClO 与 H₂O₂ 的不同用量在 C₁E_B 和 C₁E_{A/B} 工艺中对脱木素效果的影响

漂白过程	NaClO 用量(%)	H ₂ O ₂ 用量(%)	粘度(Cm ³ /g)	卡伯值
C ₁ E _B	0	0.2	1018.0	3.22
		0.5	997.9	2.79
		1.0	970.1	2.41
		1.5	948.9	2.23
		2.0	922.2	2.01
C ₁ E _{A,B}	0.50	0.2	1010.6	2.89
		0.5	978.9	2.30
		1.0	946.3	2.02
		1.5	916.2	1.79
		2.0	899.5	1.69
C ₁ E _{A/B}	1.00	0.2	1014.2	2.95
		0.5	988.0	2.61
		1.0	941.0	2.18
		1.5	913.2	1.88
		2.0	895.6	1.83

实施例四,桦木硫酸盐纸浆采用本发明所提供的技术漂白后与其它工艺的漂白结果对比。

$C_1E_BH_1$, $C_1E_{A/B}H_1$, C_1EH_1B 和 $C_1E_{A/B}H_1P$ 四种漂白工艺的结果见表 4 和附图 8~11。在本实施例中, H 段的工艺条件为: $NaClO$ 的用量为 2.8% (有效氯计), 温度 $38^{\circ}C$, 浓度为 8%, 时间为 90 分钟;

P 段的工艺条件为: $NaSiO_3$ 的用量为 2%, $MgSO_4$ 用量为 0.05%, $NaOH$ 的用量为 2.0%, $NaClO$ 的用量为 1.0%。

表 4
 $C_1E_BH_1$, $C_1E_{A/B}H_1$ 和 C_1EH_1B 三种工艺的漂白结果

工艺	H_2O_2 用量 %	粘度 cm^3/g	白度 % (SBD)		P·C 价	残氯 g/l
			老化前	老化后		
$C_1E_BH_1$	0.2	871.6	77.6	71.1	2.64	1.21
	0.5	845.9	79.8	73.2	2.35	1.25
	1.0	814.5	81.2	74.8	2.07	1.34
	1.5	800.5	82.2	75.8	1.94	1.47
	2.0	790.4	82.4	76.1	1.87	1.51
$C_1E_{A/B}H_1$	0.2	846.8	78.5	72.6	2.23	1.43
	0.5	820.5	81.1	74.7	2.08	1.55
	1.0	798.8	82.9	76.3	1.92	1.56
	1.5	780.0	83.2	76.5	1.91	1.60
	2.0	766.0	83.4	76.6	1.92	1.70
C_1EH_1B	0.2	792.6	80.9	76.8	1.25	0.91
	0.5	773.9	82.2	77.9	1.34	0.91
	1.0	765.6	83.5	78.3	1.38	0.91
	1.5	753.8	83.6	78.9	1.21	0.91
	2.0	755.6	83.6	79.4	1.06	0.91

由本实施例得出的结果可知,用 $C_1E_BH_1$, $C_1E_{A/B}H_1$, C_1EH_1B 三种漂程漂白的浆料,它们的最终白度随着 H_2O_2 用量的增加而增加,且白度的增加率逐渐减少,纸浆的粘度也逐渐下降;另外,随着白度的增加,纸浆粘度下降速度加快。

从 $C_1E_BH_1$, $C_1E_{A/B}H_1$, C_1EH_1B 三种漂程的结果比较可知, C_1EH_1B 的白度最高, P·C 价最小, 白度的稳定性最好; 而 $C_1E_BH_1$ 的白度最低, P·C 价最高, 白度的稳定性最差。 $C_1E_{A/B}H_1$ 漂白工艺与 C_1EH_1B 的白度非常接近, 但比 C_1EH_1B 减少了一个漂白过程。从本实施例还可看出, $C_1E_{A/B}H_1$ 的 H 漂白段最终残氯偏高, 因此, 可以通过延长 H 段的漂白时间和减少 H_2O_2 用量来降低残氯的量, 以达到提高白度和降低返黄的目的。

实施例五, 针叶材硫酸盐纸浆的漂白

卡伯值为 28.2 的马尾松硫酸盐纸浆, 采用 CEH 漂程, 用氯量为 8% 时, 漂后白度为 62.0% (SBD)。若采用 $CE_{A/B}H$ 漂程, 漂后白度可达 74.4% (SBD), 白度比原来提高 12.4% (SBD)。

实施例六,草类原料硫酸盐纸浆的漂白

卡伯值为 14.8 的硫酸盐苇浆,采用 CEH 漂程,漂后白度为 80.7%(SBD)。若采用 CE_{A/B}H 漂程,漂后白度可达 84.6%(SBD)。

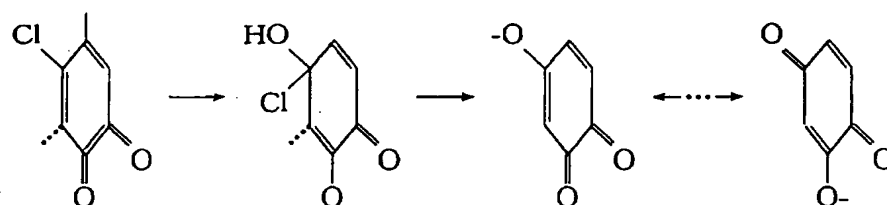
附图的说明:

- 图 1 为氯化木质素在碱处理时的溶解反应;
- 图 2 为根据实施例二的结果作出的卡伯值与 H₂O₂ 的用量相互关系曲线;
- 图 3 为根据实施例二的结果作出的粘度与 H₂O₂ 的用量相互关系曲线;
- 图 4 为根据实施例二的结果作出的粘度与卡伯值的相互关系曲线;
- 图 5 为根据实施例三的结果作出的卡伯值与 H₂O₂ 的用量相互关系曲线;
- 图 6 为根据实施例三的结果作出的粘度与 H₂O₂ 的用量相互关系曲线;
- 图 7 为根据实施例三的结果作出的粘度与卡伯值的相互关系曲线;
- 图 8 为根据实施例四的结果作出的白度与 H₂O₂ 用量的相互关系曲线;
- 图 9 为根据实施例四的结果作出的 P·C 价与 H₂O₂ 用量的相互关系曲线;
- 图 10 为根据实施例四的结果作出的粘度与 H₂O₂ 用量的相互关系曲线;
- 图 11 为根据实施例四的结果作出的粘度与白度的相互关系曲线。

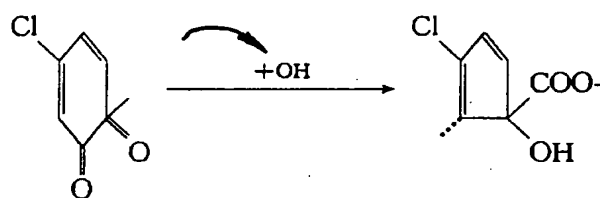
综上所述,在形形色色的 Cl₂, NaClO, H₂O₂, O₂, O₃, CH₃COOOH, ClO₂ 等纸浆漂白剂中,本发明根据我国的制浆漂白实际,采用了与众不同的纸浆多段漂白碱处理段单线态氧强化漂白配方和工艺。由于 NaClO 和 H₂O₂ 这两种化合物反应后所产生的单线态氧在脱木素时具有良好的选择性,对增加脱除木素和提高白度,减少碳水化合物的降解很有利,且这两种化合物与常用的其它漂白剂相比,对设备的腐蚀性较低,因此,在我国的应用前景更为广阔。

桦木是我国东北、华北地区主要阔叶材树种之一,是重要的制浆造纸用材。采用本发明所提供的技术,可在不增加漂白过程的前提下,将桦木硫酸盐纸浆漂至 82.9%(SBD) 的白度。而通常的 CEH 三段漂白工艺最高只能将纸浆漂至 73~75%(SBD) 的白度。该技术对针叶材硫酸盐纸浆及草类原料的硫酸盐纸浆的漂白效果也很显著。

说明书附图



(a)



(b)

图 1

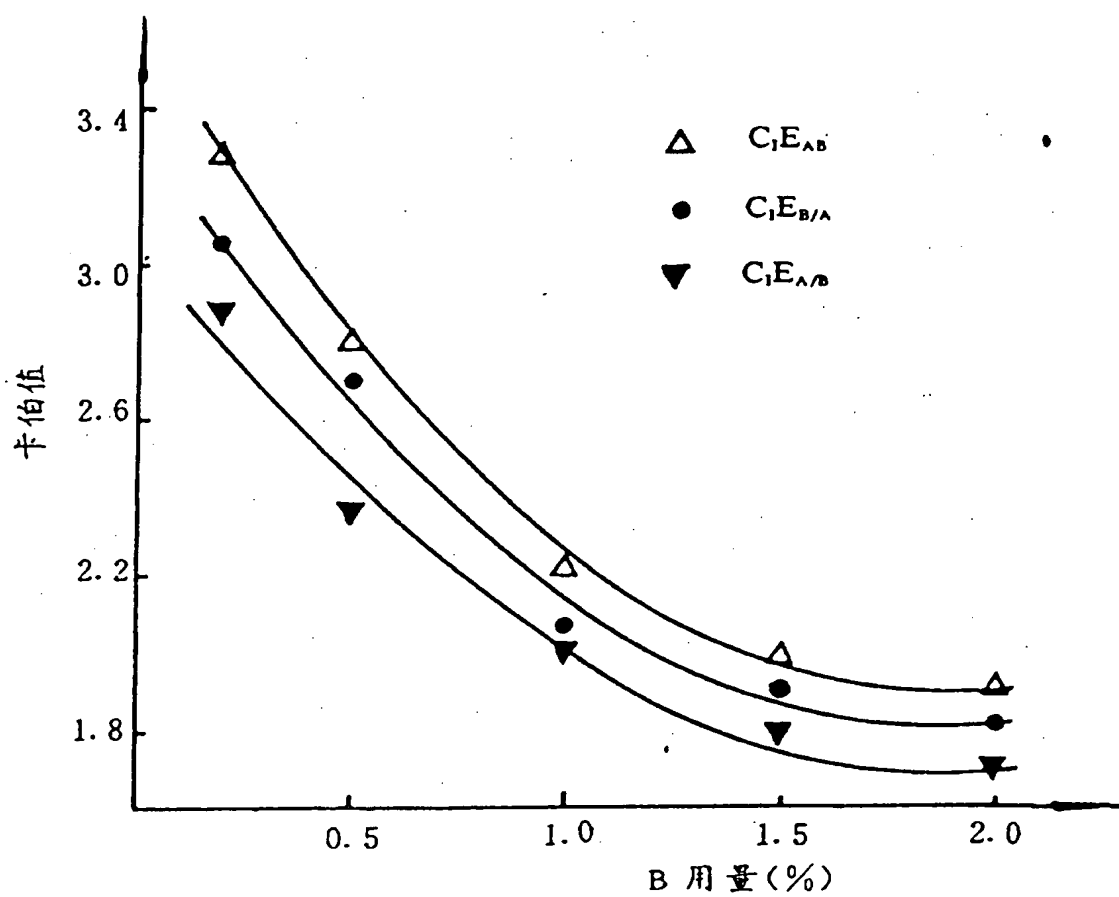


图 2

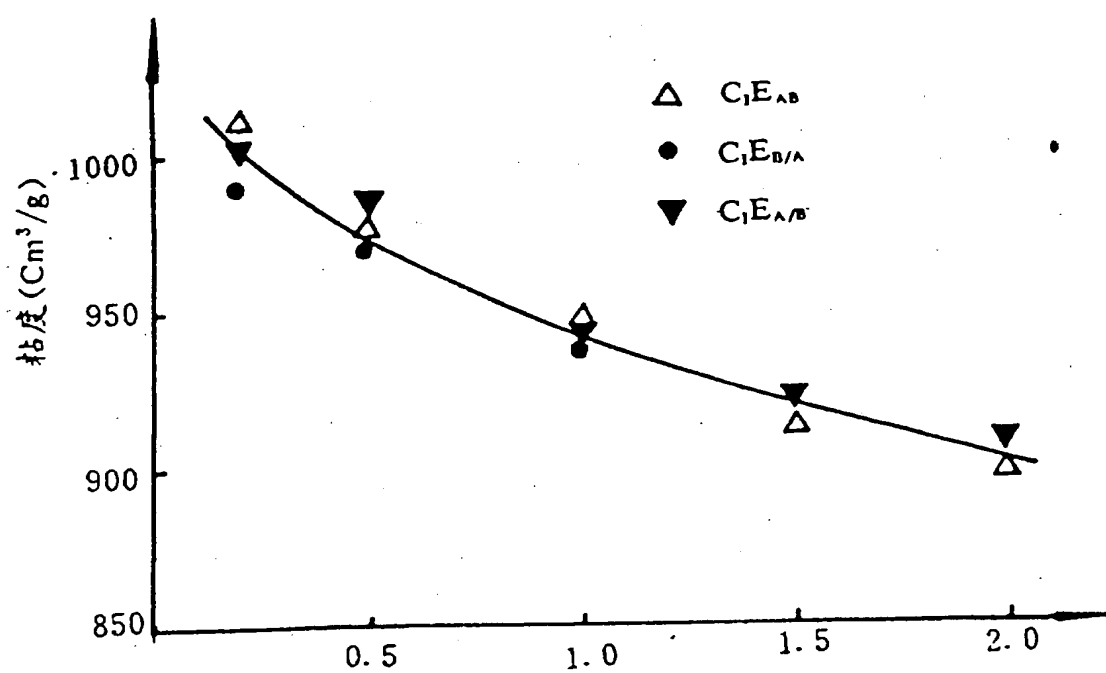


图 3

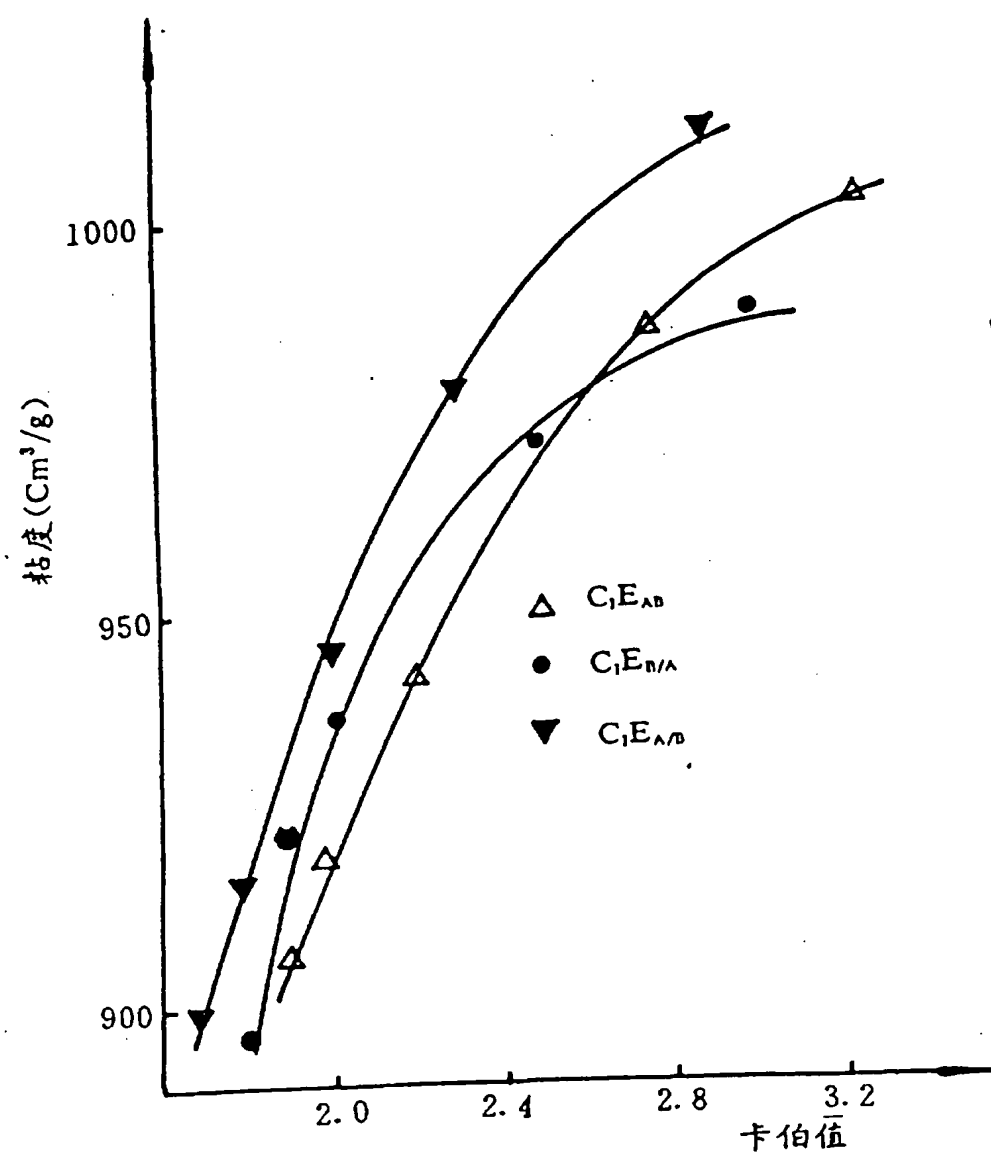


图 4

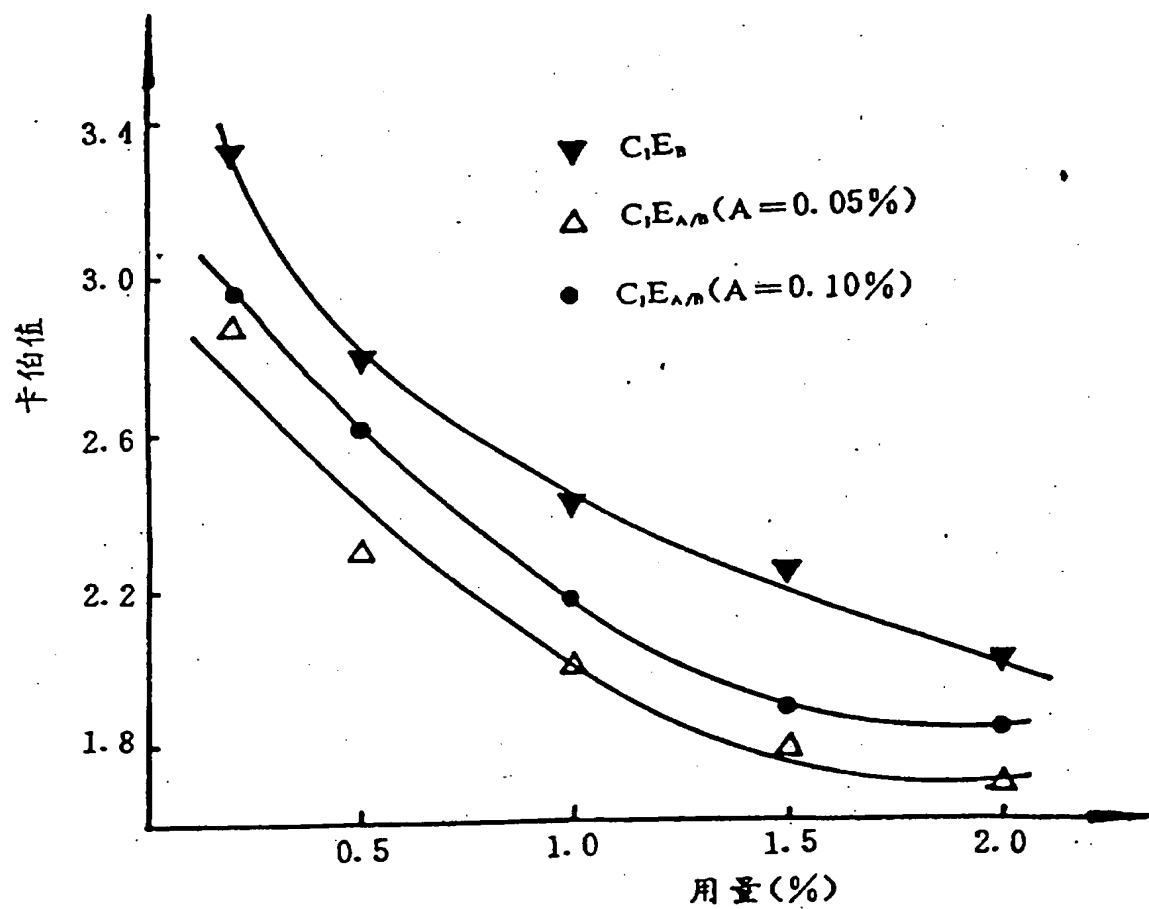


图 5

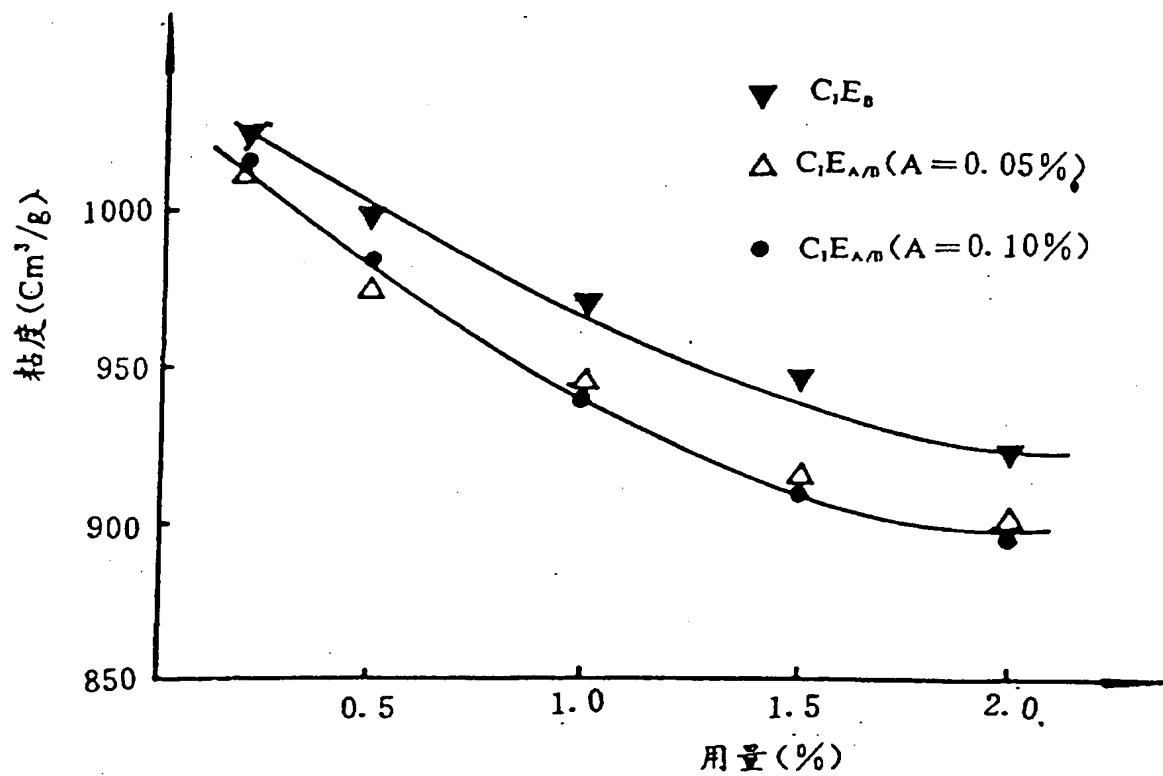


图 6

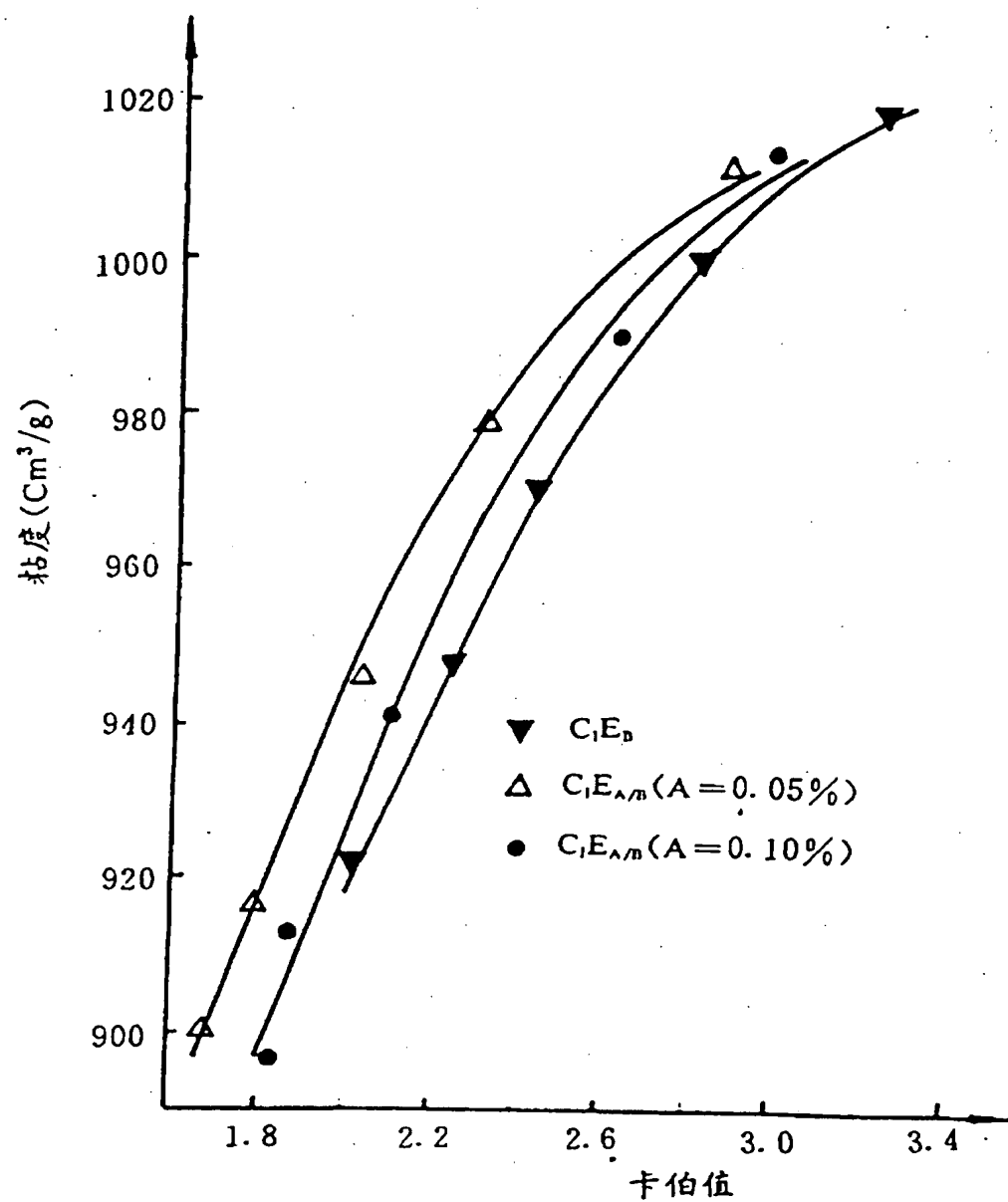


图 7

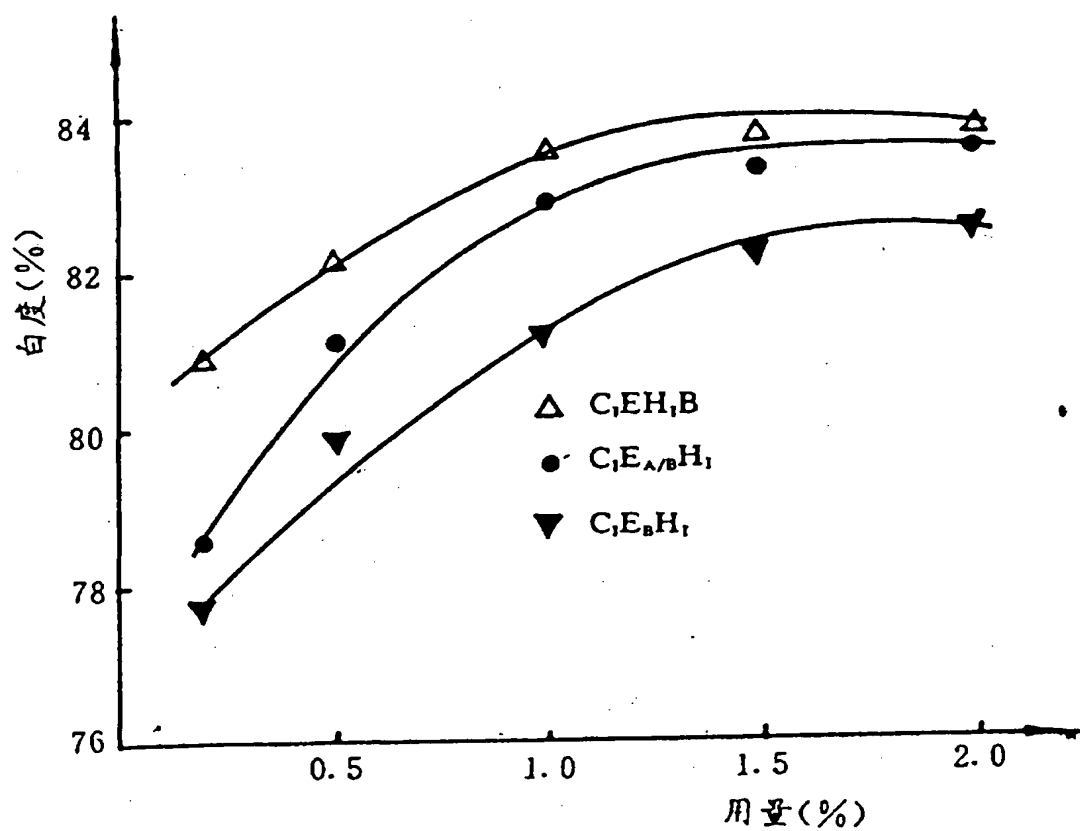


图 8

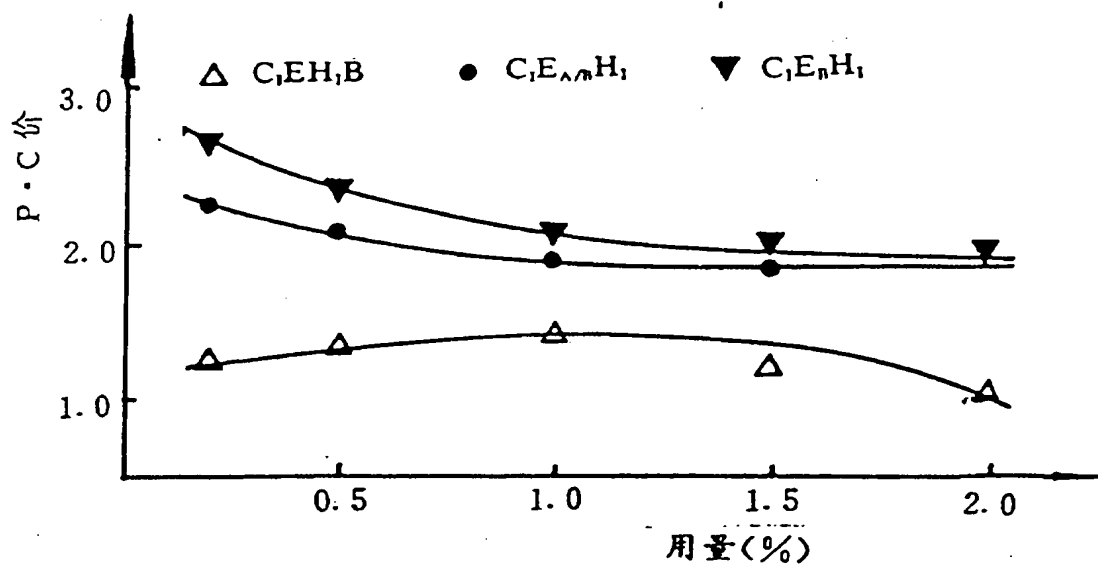


图 9

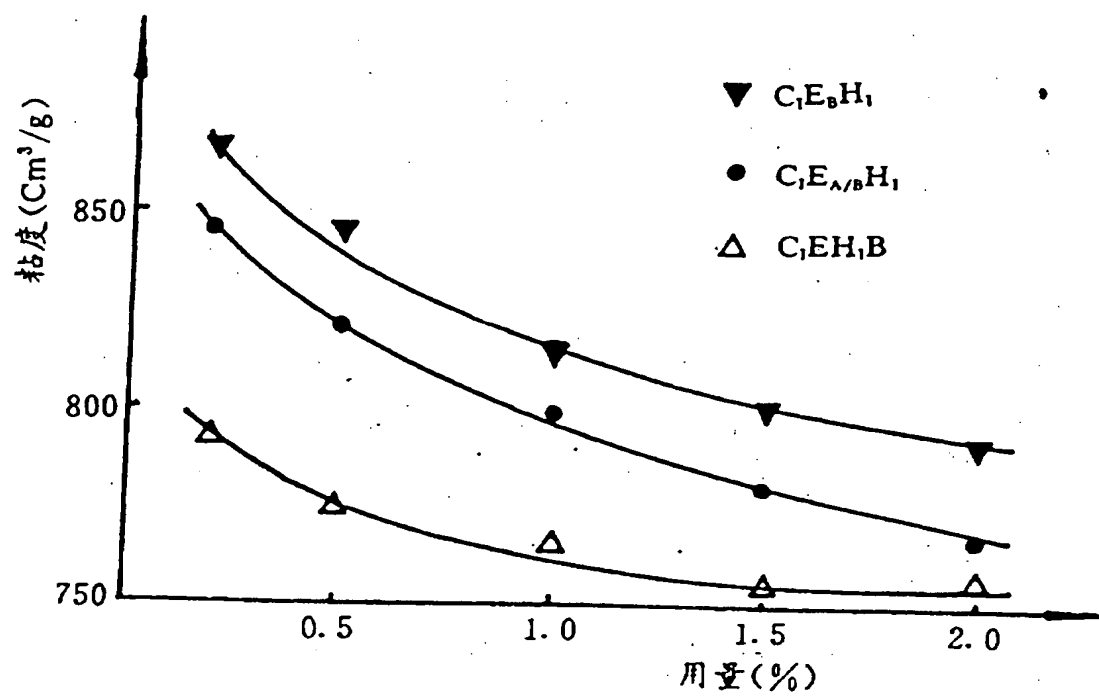


图 10

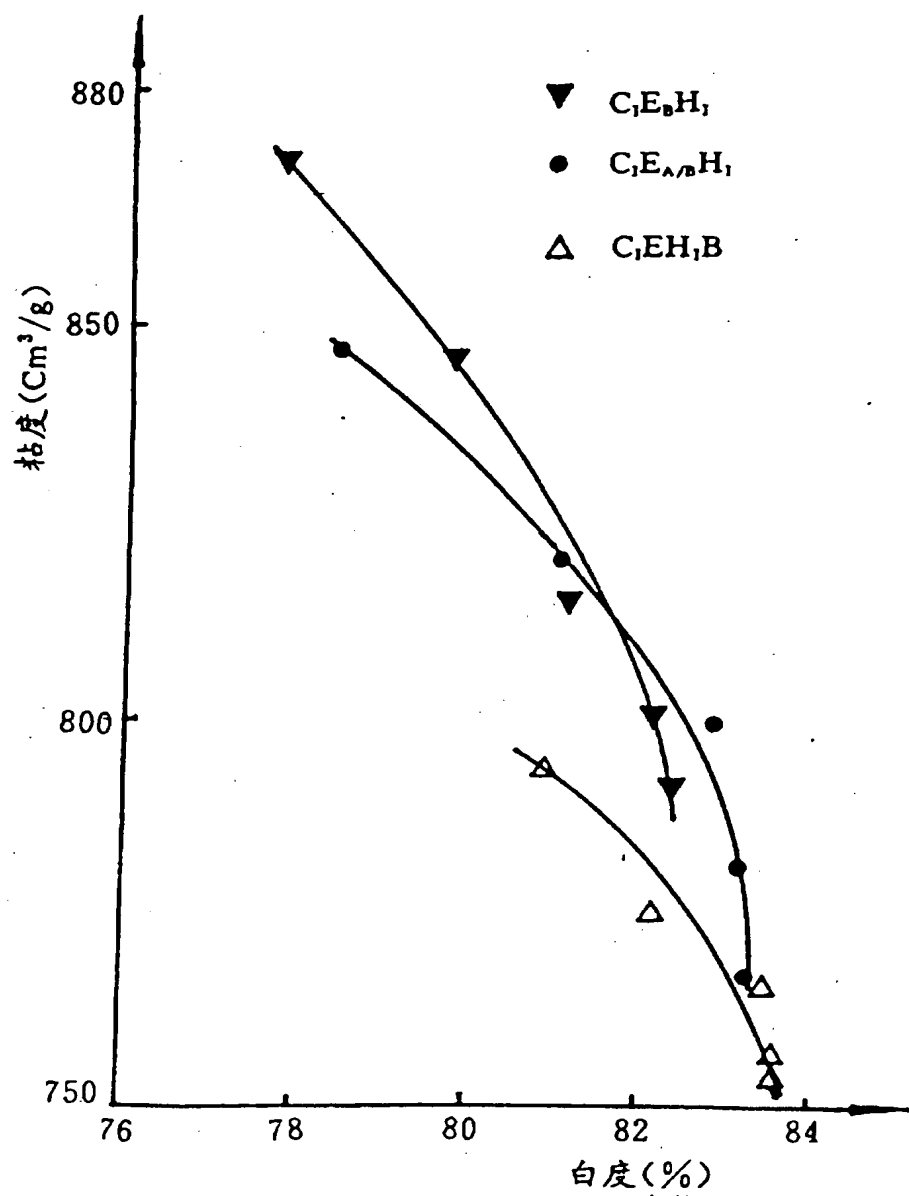


图 11